

[First Hit](#)[Previous Doc](#)[Next Doc](#)[Go to Doc#](#) [Generate Collection](#) [Print](#)

L3: Entry 1 of 2

File: JPAB

Sep 1, 1989

PUB-NO: JP401219166A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 01219166 A

TITLE: FORMATION OF METAL OXIDE FILM

PUBN-DATE: September 1, 1989

## INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

UCHIDA, KATSUAKI

HARA, KOICHI

## ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

HOYA CORP

APPL-NO: JP63043813

APPL-DATE: February 26, 1988

US-CL-CURRENT: 427/180; 427/372.2

INT-CL (IPC): C23C 18/12

## ABSTRACT:

PURPOSE: To form a dense metal oxide film having a satisfactory surface state by coating a substrate with a mixture of metal oxide and metal carbonate powders with a dispersant, metal carboxylate and metal nitrate, heating and holding the coated substrate at the sintering temp. of the metal oxide.

CONSTITUTION: A substrate is coated with a liq. mixture of metal oxide and metal carbonate powders with a liq. dispersant for dispersing the powders, metal carboxylate and metal nitrate dissolved in the dispersant. The coated substrate is heated and held at a temp. at which the metal oxide causes a solid phase reaction and sinters to form a metal oxide film on the substrate. The metal carboxylate and metal nitrate reduce holes among the metal oxide particles and bond the particles on being oxidized, so a dense film having a satisfactory surface state can be formed.

COPYRIGHT: (C)1989, JPO&amp;Japio

[Previous Doc](#)[Next Doc](#)[Go to Doc#](#)

[First Hit](#)[Previous Doc](#)[Next Doc](#)[Go to Doc#](#)

End of Result Set

 [Generate Collection](#) [Print](#)

L3: Entry 2 of 2

File: DWPI

Sep 1, 1989

DERWENT-ACC-NO: 1989-296950

DERWENT-WEEK: 198941

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Formation of metal oxide film - by applying liq. contg. powdery metal oxide and/or carbonate, liq. dispersant and metal carboxylate, to substrate etc.

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE	CODE
HOYA CORP	HOYA

PRIORITY-DATA: 1988JP-0043813 (February 26, 1988)

 [Search Selected](#)  [Search All](#)  [Clear](#)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
<input type="checkbox"/> <a href="#">JP 01219166 A</a>	September 1, 1989		005	

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-NO	DESCRIPTOR
JP 01219166A	February 26, 1988	1988JP-0043813	

INT-CL (IPC): C23C 18/12

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 01219166A

BASIC-ABSTRACT:

A mixed liq. contg. powdery metal oxide and/or carbonate, liq. dispersing agent for the powder and metal carboxylate and/or nitrate dissolved in the dispersing agent, is applied to a substrate, and the substrate is retained at sintering temp. of the metal cpds..

CHOSEN-DRAWING: Dwg. 0/0

TITLE-TERMS: FORMATION METAL OXIDE FILM APPLY LIQUID CONTAIN POWDER METAL OXIDE CARBONATE LIQUID DISPERSE METAL CARBOXYLATE SUBSTRATE

DERWENT-CLASS: M13

CPI-CODES: M13-H02;

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1989-131554

[Previous Doc](#) [Next Doc](#) [Go to Doc#](#)

## ⑫ 公開特許公報 (A) 平1-219166

⑬ Int. Cl. 4

C 23 C 18/12

識別記号

庁内整理番号

6686-4K

⑬ 公開 平成1年(1989)9月1日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 金属酸化物膜の作成法

⑮ 特 願 昭63-43813

⑯ 出 願 昭63(1988)2月26日

⑰ 発明者 内田 勝昭 東京都新宿区中落合2丁目7番5号 ホーヤ株式会社内  
 ⑱ 発明者 原 光一 東京都新宿区中落合2丁目7番5号 ホーヤ株式会社内  
 ⑲ 出願人 ホーヤ株式会社 東京都新宿区中落合2丁目7番5号  
 ⑳ 代理人 弁理士 中村 静男

## 明細書

## 1. 発明の名称

金属酸化物膜の作成法

## 2. 特許請求の範囲

1. 金属酸化物及び/又は金属炭酸塩の粉末と、該粉末を分散させるための液状分散剤と、該液状分散剤中に溶解した金属カルボン酸塩及び/又は金属硝酸塩とを含む混合液を基板上に塗布した後、該基板を、塗布された混合液中の金属化合物が焼結する温度に加熱保持することを特徴とする金属酸化物膜の作成法。

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

本発明は金属酸化物膜の作成法に関する。

## 〔従来の技術〕

従来の金属酸化物膜の作成方法として、CVD法、スパッタ法、真空蒸着法、ゾルゲル法がある。

CVD法、スパッタ法、真空蒸着法は使用される装置が高価であるとともに、作業能率が極めて悪いという欠点がある。またゾルゲル法は、膜の

作成法として簡便で安価に膜を得ることができるが、作成可能な膜は限られており、例えばイットリウム、バリウム、銅の3元金属の酸化物の薄膜を作成しようとしても、前記物質のアルコレートは水やアルコールに殆ど不溶であるため分子オーダーでの均一な薄膜を作成することは不可能であった。また前述のアルコレートは、一般に非常に高価であるという欠点があった。

## 〔発明の解決しようとする課題〕

従来の金属酸化物膜の作成法は装置及び材料が高価であったり、作業能率が悪かったりして、必ずしも満足すべきものではなかった。

本発明は、このような問題点乃至欠点を除去するためになされたものであり、その目的は緻密で表面粗さが改善された金属酸化物膜を簡単な方法で容易に作成することができる方法を提供することにある。

## 〔課題を解決するための手段〕

本発明は上記目的を達成するためになされたものであり、本発明の金属酸化物膜の作成法は、金

金属酸化物及び／又は金属炭酸塩の粉末と、該粉末を分散させるための液状分散剤と、該液状分散剤中に溶解した金属カルボン酸塩及び／又は金属硝酸塩とを含む混合液を基板上に塗布した後、該基板を、塗布された混合液中の金属化合物が焼結する温度に加熱保持することを特徴とする。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の方法において用いられる基板としては、ガラス、金属、セラミックスなどの硬質表面を有するものならば、いかなるものも用いられ、本発明により金属酸化物膜を形成した後の物品の用途等によって、基板の種類が選択される。

本発明の方法は、上記基板上に、金属酸化物及び／又は金属炭酸塩の粉末と、該粉末を分散させるための液状分散剤と、該液状分散剤に溶解した金属カルボン酸塩及び／又は金属硝酸塩とを含む混合液を例えば浸漬法、スプレー法、スピンドル法等の通常の手段により塗布した後、基板を塗布された混合液中の金属化合物が焼結する温度に加熱保持するものである。

$Ba_2 Cu_3 O_{7-x}$  が挙げられ、これは、Y, Ba, Cu の酢酸塩または硝酸塩を、Y 对 Ba 对 Cu が 1 对 2 对 3 となる様に混合して得た混合物を、水と水溶性有機化合物とを混合した溶液中に加え、これを乾燥後 950°C に加熱保持して得た分子オーダーで均一に混り合った複酸化物である。

本発明の方法において、前記の金属酸化物及び／又は金属炭酸塩を分散するために用いられる液状分散剤としては、多価アルコールと水の混合液が好ましく、多価アルコールの例として、エチレングリコール、グリセリン等が挙げられる。

多価アルコールに対しての水の添加量は 3～90 重量%、好適には 50～80 重量% である。

前記の多価アルコールの表面張力を低下させるために、必要に応じて低沸点有機溶媒を併用することもできる。

併用される低沸点有機溶媒としては以下のものが挙げられる。

- ・ 1 価アルコールとして、メタノール、エタノール、プロパンノール等

上記金属酸化物及び金属炭酸塩において、金属成分としては、周期律表 Ia, IIa, IIIb, IVb, Vb, VIb, VIIb, VII, I b, II b, IIIa, IVa, Va 族の第 2 周期から第 6 周期にある金属元素であるのが好ましく、例えば、Al, Ba, Be, Bi, Cd, Ca, Ce, Cs, Cr, Co, Cu, Dy, Er, Eu, Gd, Ga, Au, In, Ir, Fe, La, Pb, Li, Mg, Mn, Hg, Nd, Ni, Pd, K, Pr, Ra, Rh, Rb, Sm, Sc, Ag, Na, Sr, Tl, Th, Sn, U, Yb, Y, Zn, Zr, Tb, Pr などが挙げられる。

本発明の方法において、金属酸化物及び金属炭酸塩は、これらのうちのいずれか 1 つを 1 種用いても良く、また 2 種以上併用しても良い。また 1 種又は 2 種以上の金属酸化物と 1 種又は 2 種以上の金属炭酸塩とを併用してもよい。さらに 2 種以上の酸化物が複合している複酸化物を用いても良いことはもちろんである。このような複酸化物としては、後掲の実施例 1 及び 2 で用いられる  $Y_1$

- ・ エーテルとして、エチルエーテル、プロピルエーテル等
- ・ ケトンとして、アセトン、プロピルケトン等
- ・ エステルとして、ギ酸メチル、ギ酸エチル、ギ酸プロピル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル等

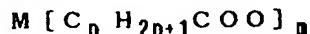
多価アルコールと水の混合液に対しての低沸点有機溶媒の添加量は、その沸点等によって適宜決定されるが、例えばエタノールの場合、1～30 重量%、好適には 5～20 重量% である。

本発明において基板にコーティングされる混合液は上記の金属酸化物及び／又は金属炭酸塩の粉末及びその液状分散剤とともに、金属カルボン酸塩及び／又は金属硝酸塩を必須成分として含有している。

この金属カルボン酸塩及び／又は金属硝酸塩は、最終的に得られる金属酸化物膜に存在する空孔を低減させ膜の表面状態を改善する働きをするものである。すなわち、金属カルボン酸塩及び／又は

金属硝酸塩を添加せずに、金属酸化物及び／又は金属炭酸塩の粉末及びその液状分散剤のみからなるコーティング液を用いた場合には、基板に塗布後の加熱処理において、固相反応による焼結が上記粉末粒子でのみ起り、得られた焼結粒子の間隙に空孔のある粗い表面の膜しか得られないが、金属酸化物及び／又は金属炭酸塩の粉末及びその液状分散剤とともに、該液状分散剤に溶解している金属カルボン酸塩及び／又は金属硝酸塩が存在すると、これらの金属カルボン酸塩及び金属硝酸塩はコーティング液の基板への塗布後の加熱処理により、自身も金属酸化物に転化されながら、金属酸化物及び／又は金属炭酸塩の粉末に由来する金属酸化物焼結粒子の間隙を部分的に埋め、かつ膜の表面を覆うことにより、膜中の空孔を低減させ、膜の表面状態を改善するという顯著な効果を奏する。

金属カルボン酸塩としては、一般式



[式中、Mは金属であり、mは金属Mの配位数で

従って、当該カルボン酸の金属塩の分散剤中の溶解度は徐々に低下するので、可溶化剤を加えたりして金属カルボン酸塩の溶解性を向上させることができなわれる。

また上記の金属カルボン酸塩の代りに又は金属カルボン酸塩とともに用いられる金属硝酸塩の金属成分の種類も、上記の金属酸化物及び金属炭酸塩において例示された金属成分と同一である。

金属カルボン酸塩及び／又は金属硝酸塩は、同時に用いられる金属酸化物及び／又は金属炭酸塩と同一種類の金属成分を有するものが好ましい。また前者と後者において、金属成分の比率も同一とするのが好ましい。例えば、金属酸化物及び／又は金属炭酸塩として、 $Y_2 O_3$  と  $BaCO_3$  と  $CuO$  との  $Y/Ba/Cu$  の比が  $1/2/3$  の混合物を用いた場合には、金属カルボン酸塩及び／又は金属硝酸塩も  $Y/Ba/Cu$  の比が  $1/2/3$  の混合物を用いるのが好ましい。その理由は、金属カルボン酸塩及び金属硝酸塩も、後述するように加熱処理により金属酸化物となり膜の一部を

あり、nは1～6の整数である】

で表わされるものが好ましく、金属Mとしては、上で金属酸化物及び金属炭酸塩の金属成分として例示されたものを同様に挙げることができる。また上記の金属カルボン酸塩において、カルボン酸成分である  $[C_n H_{2n+1} COO]$  (n=1～6の整数) の炭素数が多くなると、後記するように分散剤中での溶解性が徐々に低下するので、nが1～3である、酢酸残基  $[CH_3 COO]$  、プロピオン酸残基  $[C_2 H_5 COO]$  及び酪酸残基  $[C_3 H_7 COO]$  を有するものが特に好ましく、nが1～3である金属カルボン酸塩の場合、金属成分がアルカリ金属やアルカリ土類金属である場合だけでなく、他の金属である場合にも金属カルボン酸塩は分散剤に溶解する。

またnが4～6であるカルボン酸(すなわち、吉草酸、カプロン酸、エナント酸)の場合もそのアルカリ金属又はアルカリ土類金属塩は分散剤に溶解する。また吉草酸マンガン等も分散剤に溶解する。しかしカルボン酸中の炭素数が増加するに

構成することになるからである。

金属カルボン酸塩及び／又は金属硝酸塩の添加量は、膜中の空孔の低減及び膜の表面状態の改善を達成し得る量であれば良く、好ましくは金属酸化物及び／又は金属炭酸塩に対して  $1\sim10$  重量%であり、特に好ましくは  $3\sim6$  重量%である。金属カルボン酸塩及び／又は金属硝酸塩は、その量が多いと、金属酸化物及び／又は金属炭酸塩の粒子の間隙を埋めるには十分であるが、これらの金属カルボン酸塩及び金属硝酸塩自身も加熱により  $H_2 O$ 、 $CO_2$ 、 $NO_2$  等のガスを発生し、空孔の発生の原因になるので、その量は必要最少限にとどめるべきであり、上記粒子の間隙を部分的に埋め、加熱処理時に発生する上記のガスを、残存する間隙から逃散させながら焼結するのが好ましい。

コーティング液は、得られる金属酸化物膜の性質を損なわないものであれば、他の添加剤を含有することができる。これらの添加剤としては酸又はアルカリが挙げられる。

基板上に塗布されたコーティング液は、固相反応を起こし焼結する温度に加熱保持されて目的とする金属酸化物膜が得られるが、この加熱焼結処理前に、塗布コーティング液を分散剤の沸点またはその近傍まで徐々に加熱し保持することにより分散剤を乾燥除去するのが好ましい。

金属酸化物が固相反応を起こし焼結する温度又は金属炭酸塩が酸化され固相反応を起こし焼結する温度は、金属化合物の種類により異なり、個々の場合に、必要な加熱保持温度が決定される。

なお加熱保持温度までの昇温は、金属カルボン酸塩及び／又は金属硝酸塩の分解による $H_2O$ 、 $CO_2$ 、 $NO_2$ 等のガスの発生をゆるやかにし、逃散を容易にするために、徐々に行なうのが好ましい。

この加熱保持により、固相反応が起り焼結し、最終的に金属酸化物膜が基板上に形成される。

本発明の方法は、金属カルボン酸塩及び／又は金属硝酸塩を用いることにより、これらが粒子間の空孔を部分的に埋め、かつ自身も酸化されるこ

とにより粒子間を結びつける効果があり、表面状態が良く、緻密な膜を作成することができる点ですぐれている。

また本発明の方法は、従来のCVD法、スパッタ法、真空蒸着法などと異なり、高価な成膜装置を必要とせずに、極めて簡便に基板上に金属酸化物膜を作成することができる点ですぐれている。

また使用し得る金属塩の範囲が広く、併用も可能であるので、複数の金属の酸化物が均一に混り合った、例えば $(Y-Ba-Cu-O)$ 、 $(Er-Ba-Cu-O)$ 、 $(La-Sr-Cu-O)$ 、 $(La-Ba-Cu-O)$ 、 $(Dy-Ba-Cu-O)$ 等からなる超電導物質を薄膜として形成し得るという利点もある。

#### [実施例]

以下、実施例を挙げて本発明を更に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

##### 実施例1

$Y(CH_3COO)_3 \cdot 4H_2O$  と  $Ba(CH_3COO)_2$  と

$Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$  を  $Y$  対  $Ba$  対  $Cu$  が 1 対 2 対 3 となる様に混合した混合物 0.25 g を、水添加量が 80 重量% であるグリセリン－水混液に加えて溶解して溶液 2.5 g を得たのち、これに  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$  複酸化物粉末 5 g を分散させてコーティング溶液とした。

上記コーティング溶液をスピンドルコート法により安定化ジルコニアに塗布した。次に 2°C/分の昇温速度で 100°C まで昇温後、100°C に 30 分間保持して溶媒を除去した後、1°C/分の昇温速度で 950°C まで昇温し、次いで 950°C で 16 時間加熱保持し膜とした。

この様にして作成された膜は、X線回折分析の結果  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$  複酸化物であることを確認した。

なお、膜の表面粗さを形状測定器で測定したところ、最大ピーク－最大バレー値が 26  $\mu m$  であった。

なお、比較のため、 $Y(CH_3COO)_3 \cdot 4H_2O$ 、 $Ba(CH_3COO)_2$ 、 $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$  を

用いずに、 $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$  複酸化物粉末を単に水添加量が 80 重量% のグリセリン－水混液に分散させたコーティング液を用いて、同様の実験を行なった。得られた膜の最大ピーク－最大バレー値は 69  $\mu m$  であった。

##### 実施例2

実施例1の  $Y(CH_3COO)_3 \cdot 4H_2O$  と  $Ba(CH_3COO)_2$  と  $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$  を  $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  と  $Ba(NO_3)_2$  と  $Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  に変えた以外は実施例1と同様の実験を行ない同様の結果を得た。

##### 実施例3

$Y_2O_3$ 、 $BaCO_3$ 、 $CuO$  の各粉末を  $Y$  対  $Ba$  対  $Cu$  が 1 対 2 対 3 となる様に混合した粉末 5 g を用い、これを、 $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  と  $Ba(NO_3)_2$  と  $Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  を  $Y$  対  $Ba$  対  $Cu$  が 1 対 2 対 3 となる様に混合した混合物 0.2 g を溶解した、水添加量が 50 重量% のエチレングリコール－水混液 1.19 g に分散させコーティング溶液とした。

上記コーティング溶液をスピンドルコート法により安定化ジルコニアに塗布した後、ゆるやかに乾燥、昇温して950℃にし、950℃で20時間加熱保持し膜とした。

この様にして作成された膜は、X線回折分析の結果  $Y_1 Ba_2 Cu_3 O_{7-x}$  複酸化物であることを確認した。

#### 実施例4

実施例3の  $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  と  $Ba(NO_3)_2$  と  $Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  を  $Y(CH_3COO)_3 \cdot 4H_2O$  と  $Ba(CH_3COO)_2$  と  $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$  に変えた以外は実施例3と同様の実験を行ない同様の結果を得た。

#### 実施例5

$La_2O_3$ 、 $SrCO_3$ 、 $CuO$ の各粉末を  $La$  対  $Sr$  対  $Cu$  が9対1対5となる様に混合した混合物5gを用い、これを、 $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  と  $Sr(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$  と  $Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  を  $La$  対  $Sr$  対  $Cu$  が9

8gに分散させコーティング溶液とした。

上記コーティング溶液をスピンドルコート法により安定化ジルコニアに塗布した後、ゆるやかに乾燥、昇温して1000℃にし、1000℃で15時間加熱保持し膜とした。

この様にして作成された膜は、X線回折分析の結果、 $Yb$ 、 $Ba$ 、 $Cu$ の酸化物膜であることを確認した。

#### 実施例7

$BaCO_3$  と  $Al_2O_3$  粉末を  $Ba$  対  $Al$  が3対2となる様に混合した混合物5gを用い、これを、 $Ba(NO_3)_2$  と  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  を  $Ba$  対  $Al$  が3対2となる様に混合した混合物0.28gを溶解した、水添加量が7.0重量%、エタノールが添加量5重量%のグリセリン-水-エタノール混液3gに分散させコーティング溶液とした。

上記コーティング溶液をスピンドルコート法によりアルミナに塗布した後、ゆるやかに乾燥、昇温して950℃にし、950℃で7時間加熱保持し膜

対1対5となる様に混合した混合物0.22gを溶解した、水添加量が50重量%のグリセリン-水混液2.5gに分散させコーティング溶液とした。

上記コーティング溶液をスピンドルコート法により酸化マグネシウムに塗布した後、ゆるやかに乾燥、昇温して1100℃にし、1100℃で22時間加熱保持し膜とした。

この様にして作成された膜は、X線回折分析の結果  $La$ 、 $Sr$ 、 $Cu$  の酸化物膜であることを確認した。

#### 実施例6

$Yb_2O_3$ 、 $BaCO_3$ 、 $CuO$ の各粉末を  $Yb$  対  $Ba$  対  $Cu$  が1対2対3となる様に混合した混合物3gを用い、これを、 $Yb(CH_3COO)_3 \cdot 4H_2O$  と  $Ba(CH_3COO)_2$  と  $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$  を  $Yb$  対  $Ba$  対  $Cu$  が1対2対3となる様に混合した混合物0.15gを溶解した、水添加量が65重量%、エタノールが添加量5重量%のエチレングリコール-水-エタノール混液1.

とした。

この様にして作成された膜は、X線回折分析の結果  $Ba$ 、 $Al$  の酸化物膜であることを確認した。

#### 【発明の効果】

本発明の方法は、金属カルボン酸塩及び/又は金属硝酸塩を用いることにより、これらが金属酸化物粒子間の空孔を低減させ、かつ自身も酸化されることにより粒子間を結びつける効果があり、表面状態が良く、緻密な膜を作成することができる点ですぐれている。

また従来のCVD法、スパッタ法、真空蒸着法などと異なり、高価な成膜装置を必要とせずに、極めて簡単に基板上に金属酸化物膜を作成することができる点ですぐれている。

また使用し得る金属酸化物や金属炭酸塩の範囲が広く、併用も可能であって、かつこれらがコーティング液中に均一に分散されているので、複数の金属の酸化物が均一に混り合った薄膜を形成し得るという利点もある。